

РАМАНОВСКАЯ МИКРОСПЕКТРОСКОПИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ СОСТАВА ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ: МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

© 2018 г. Е. А. Панкрушина, С. Л. Вотяков, Н. Н. Анкушева*, М. Е. Притчин, А. Ю. Кисин, Ю. В. Щапова, Д. А. Замятин, Е. Е. Паленова*

В работе рассмотрен методический подход к исследованию состава флюидных включений с использованием рамановского спектрометра Horiba LabRam HR800. Изучен состав флюидных включений в кварце ряда золоторудных месторождений Урала (Светлинское, Николаевское) и Сибири (Красное). Результаты свидетельствуют о том, что предложенная методика может применяться для анализа газового состава флюидных включений размером от 5 мкм, расположенных на глубине до 100 мкм от поверхности прозрачных минералов. При этом сокращение разброса значений мольных долей в пределах одной пробы и, как следствие, снижение погрешности оценки содержания газов могут быть достигнуты только при повышении статистики числа рассмотренных флюидных включений. Полученные данные по составу флюидных включений в кварце золоторудных месторождений различных генетических типов расширяют представления об особенностях его образования.

ВВЕДЕНИЕ

Микроспектроскопия рамановского рассеяния (РР) – эффективный метод идентификации жидких (газообразных) соединений, твердофазных и растворенных веществ в газовой-жидких (флюидных) включениях прозрачных минералов с пространственным разрешением на уровне единиц микрометров. Метод широко используется для качественных оценок содержания основных летучих компонентов во включениях [Bottrell, Miller, 1990; Burke, 2001; Frezzotti et al., 2012; и др.]. Его главные достоинства – высокая локальность анализа и сохранность включений в объеме минерала после исследования. Тем не менее и в настоящее время выбор конфигурации оборудования и анализ метрологических параметров “рамановской идентификации” (качественного и количественного анализа) соединений во флюидных включениях минералов – необходимый этап работы при постановке методик исследования.

Цель работы – апробация и развитие методики микроанализа газового состава флюидных включений по данным РР с использованием спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution на примере проб кварца золоторудных месторождений различных генетических типов.

Оборудование и образцы. Определение газового состава и плотности флюидов в кварце выполнено с использованием рамановского спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution с микроскопом Olympus BX-FM (объектив MPlan N × 100) и He-Ne-лазером (длина волны возбуждения 514 нм), диф-

ракционной решеткой 1800 шт/мм, работающего в режиме конфокальной съемки с пространственным латеральным разрешением порядка 2 мкм и по глубине около 3 мкм.

Изучен кварц золотоносных и безрудных жил рудопроявления Красное в черносланцевых толщах Бодайбинского района, Восточная Сибирь [Паленова и др., 2015] – пробы 141425-135.6, 141422-253, 141429-73.95, 141424-86.9, 141414-130, 141422-222, 141419-244, отобранные с разных глубин; Николаевского золотопорфирового месторождения, Учалинский район, Южный Урал [Знаменский и др., 2017] – пробы Н-5, Н-7; Светлинского золотосульфидного месторождения, Пластовский район, Южный Урал [Кисин, Притчин, 2015] – пробы 1а, 2б, 4а, 4б, 6а из разных зон одного кристалла. Исследованные флюидные включения в каждом из образцов представлены одной генерацией; они характеризуются сходной морфологией, взаимной ориентацией и близкими температурами фазовых переходов. По классификации Н.П. Ермакова [1972] и Э. Реддера [1978] эти включения отнесены к первичным (и (или) первично-вторичным), что позволяет “проецировать” их характеристики на таковые для минералообразующего флюида. В каждом образце кварца проанализировано по 3 первичных флюидных включения, для каждого из которых выполнено по 4 измерения спектров РР; спектры получены при 10 накоплениях; для достижения оптимального отношения сигнал/шум длительность накопления составляла 30 с.

Определение валового состава флюидных включений с расчетом мольной доли компонентов во

* Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс

флюиде для кварца 41425-135.6 выполнено с использованием газового хроматографа “Цвет-800”, колонка GS-Q (30 м × 0.53 мм × 40 мкм) с пиро-литической приставкой и форколонкой (ЦКП “Гео-наука” ИГ Коми НЦ УрО РАН, аналитик С.Н. Шанина). Вскрытие флюидных включений проводилось в кварцевом реакторе при 500°C; обработка данных – с применением программы TWS-MaxiChrom. Относительная погрешность мольной доли 16%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рамановская идентификация компонентов флюидных включений

Кварц Светлинского месторождения. Размер включений в пробах 1а и 4а не превышает 50 мкм (рис. 1а, в). Согласно данным РР в составе газовой фазы присутствуют CO_2 , N_2 , H_2S . Размер включений в пробе 6а достигает 150 мкм (см. рис. 1д); согласно данным РР в составе газовой фазы флюидных включений отмечаются молекулы CO_2 и N_2 .

Спектр РР молекулы H_2S характеризуется одной колебательной модой ν_1 в области 2608 см^{-1} , обусловленной симметричным валентным колебанием связи Н–S [Mernagh, Bastrakov, 2013]; спектр молекулы N_2 содержит одну колебательную моду в области 2331 см^{-1} , соответствующую растяжению связи N–N [Prieto et al., 2012]. Спектр РР молекулы $^{12}\text{CO}_2$ состоит из двух интенсивных линий в области 1285 и 1388 см^{-1} , обусловленных симметричными валентным (ν_1) и деформационным ($2\nu_2$) колебаниями связи С–О; в спектре присутствуют также менее интенсивная линия ($2\nu_2$) в области 1370 см^{-1} , связанная с колебаниями “тяжелой” молекулы $^{13}\text{CO}_2$, и две малоинтенсивные линии около ν_1 и $2\nu_2$ (так называемые hot bands) [Frezotti et al., 2012], обусловленные переходами из более высоких по энергии (возбужденных) колебательных состояний, “заполнение” которых вызвано термической активацией молекул $^{12}\text{CO}_2$ [Hurai et al., 2015].

Размер трехфазных включений в пробе 2б не превышает 150 мкм (см. рис. 1б); по данным РР в составе флюидных включений молекулы CO_2 , N_2 , H_2S , H_2 , CH_4 (спектр РР молекулы CH_4 характеризуется симметричным валентным колебанием связи С–Н в молекуле CH_4 около 2917 см^{-1} [Burke, 2001], спектр H_2 содержит четыре колебательных моды в области 4126 , 4143 , 4156 и 4161 см^{-1} [Frezotti et al., 2012]) (рис. 2). Размер включений в пробе 4б достигает 80 мкм (см. рис. 1г); в составе газовой фазы флюидных включений установлены молекулы CO_2 , N_2 , H_2 .

Кварц Николаевского месторождения. Включения имеют размеры 10–40 мкм (см. рис. 1е); по спектрам РР идентифицированы молекулы CO_2 , N_2 , CH_4 .

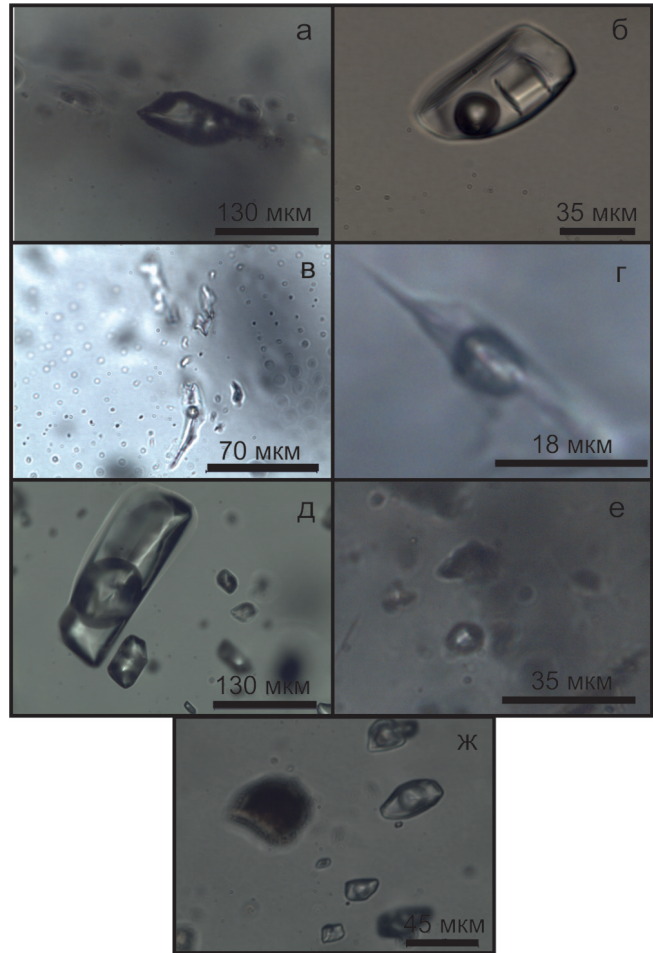


Рис. 1. Флюидные включения в кварце.

а–д – пробы Светлинского месторождения (а – 1а, б – 2б, в – 4а, г – 4б, д – 6а); е – Н-7 Николаевского месторождения; ж – 141422-222 рудопроявления Красное.

Кварц рудопроявления Красное. В кварце присутствуют флюидные включения размером до 40 мкм различной топологии (см. рис. 1ж). По результатам качественного анализа спектров РР во всех обнаруженных включениях идентифицируются узкие линии, связанные с растворенными газами CO_2 и N_2 .

Определение мольной доли компонентов флюидных включений и ее доверительного интервала

В соответствии с работой [Burke, 2001] для количественного определения мольного соотношения газов во флюиде использовалось следующее соотношение:

$$X_a = [A_a / (\sigma_a \xi_a)] / \sum [A_i / (\sigma_i \xi_i)], \quad (1)$$

где X_a – мольная доля компонента в смеси; A_a и σ_a – площадь и “сечение” (эффективность) соответствующей линии в спектре РР а-компоненты; ξ_a – коэф-

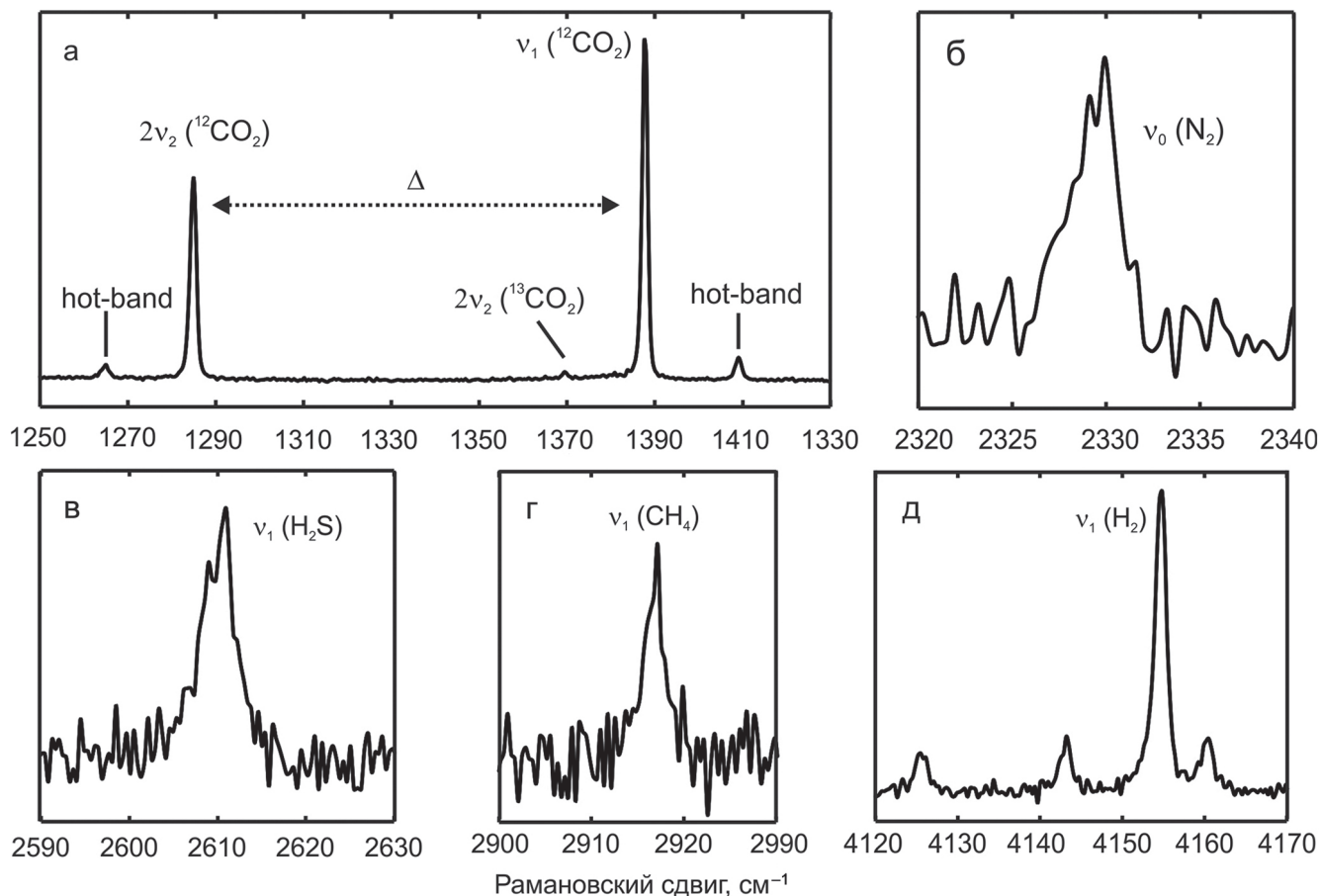


Рис. 2. Фрагменты спектров РР, полученных для флюидных включений в кварце 2б Светлинского месторождения, соответствующие компонентам CO₂ (а), N₂ (б), H₂S (в), CH₄ (г) и H₂ (д).

Δ – расстояние между линиями в спектре CO₂. Возбуждение Ar-лазером (514 нм), мощность – 30 мВт, время накопления – 30 с, количество накоплений – 10.

коэффициент эффективности спектрометра на частоте соответствующей линии РР (как правило, нормируется на 2331 см⁻¹, что отвечает ξ_i (N₂)); X_i , A_i , σ_i , ξ_i – соответствующие значения для i -компонента во включении. Авторами [Nuraj et al., 2015] ξ_i определялась сравнением спектров РР стандартных газовых смесей известного состава и была принята равной единице.

Рассчитаны доверительные интервалы (ΔX) [Дёрффель, 1994] мольной доли для 3 параллельных определений, каждое из которых включало 5 измерений по следующему соотношению:

$$\Delta X = \frac{t_{(P,n)} \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (2)$$

где $t_{(0,95;3)}$ – критерий Стьюдента, равный 4.3 [Дёрффель, 1994]; $P = 0.95$ – вероятность (уровень квантили); n – число параллельных определений; S – стандартное отклонение (определение мольной доли, плотности, давления осуществлялось в 3 параллелях по 5 измерений). Результаты расчета ΔX приведены в табл. 1.

Кварц рудопроявления Красное. По результатам качественного анализа спектров РР установлено, что главные компоненты флюида представлены газами CO₂, N₂. Согласно расчетам, основанным на данных РР, мольная доля CO₂ во флюидных включениях для кварца золотоносных жил составляет от 96.9 до 98.6 мол. %, а безрудных жил – от 88.3 до 98.0 мол. % (см. табл. 1). По газовому составу флюидных включений различных проб кварца из рудных и безрудных жил не фиксируется; связи с глубинами отбора образцов также не отмечено. В целях независимого контроля для кварца 41425-135.6 по данным газовой хроматографии определен валовый состав флюидных включений и рассчитана мольная доля компонентов; сопоставление значений $X(\text{CO}_2)$, рассчитанных по двум независимым методикам (РР и хроматографии), свидетельствует об их удовлетворительном согласии (табл. 2).

Кварц Светлинского месторождения. Основным газовым компонентом включений является CO₂, который варьирует от 56 до 97 мол. %. Однозначно мольная доля определяется лишь для проб

Таблица 1. Расчетные значения мольной доли компонентов X_a (мол. %) и плотности CO_2 ρ (г/см^3) флюидных включений в кварце

№	Проба	$X_{\text{CO}_2} \pm \Delta X_{\text{CO}_2}$	$X_{\text{N}_2} \pm \Delta X_{\text{N}_2}$	$X_{\text{CH}_4} \pm \Delta X_{\text{CH}_4}$	$X_{\text{H}_2\text{S}} \pm \Delta X_{\text{H}_2\text{S}}$	$X_{\text{H}_2} \pm \Delta X_{\text{H}_2}$	$\rho_{\text{CO}_2} \pm \Delta \rho_{\text{CO}_2}$
<i>Рудопоявление Красное</i>							
1	141425-135.6*	98.6 ± 0.6	1.4 ± 0.6	Н. о.***	Н. о.	Н. о.	1.23 ± 0.07
2	141422-253*	97.7 ± 1.0	2.3 ± 1.0	Н. о.	Н. о.	Н. о.	1.29 ± 0.03
3	141429-73.95**	98.3 ± 0.8	1.7 ± 0.8	Н. о.	Н. о.	Н. о.	1.26 ± 0.03
4	141424-86.9**	97.7 ± 1.7	2.3 ± 1.7	Н. о.	Н. о.	Н. о.	1.27 ± 0.04
5	141414-130**	96.4 ± 0.7	2.6 ± 0.7	Н. о.	Н. о.	Н. о.	1.30 ± 0.09
6	141422-222**	98.3 ± 0.5	1.7 ± 0.5	Н. о.	Н. о.	Н. о.	1.25 ± 0.02
7	141419-244**	85.5 ± 1.7	11.5 ± 1.7	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
<i>Николаевское месторождение</i>							
8	Н-5	29.3 ± 9.4	30.5 ± 12.4	40.2 ± 9.9	Н. о.	Н. о.	Н. о.
9	Н-7	34.4 ± 5.5	8.6 ± 4.2	55.4 ± 4.5	Н. о.	Н. о.	Н. о.
<i>Светлинское месторождение</i>							
10	2б****	82.1 ± 11.0	≈ 4.8	≈ 0.4	≈ 1.6	10.8 ± 6.0	Н. о.
11		56.3	19.2	0.4	0.3	23.8	Н. о.
12	4а****	73.6	8.6	Н. о.	17.9	Н. о.	Н. о.
13		94.1	2.1	Н. о.	3.8	Н. о.	Н. о.
14		84.6	2.5	Н. о.	12.9	Н. о.	Н. о.
15	4б****	94.9 ± 4.1	2.9 ± 1.9	Н. о.	Н. о.	≈ 2.2	Н. о.
16		77.4	9.5	Н. о.	Н. о.	13.0	Н. о.
17		84.2	7.7	Н. о.	Н. о.	8.1	Н. о.
18	6а	96.9 ± 0.7	3.1 ± 0.7	Н. о.	Н. о.	Н. о.	1.23 ± 0.03
19	1а	89.1 ± 0.7	1.0 ± 0.4	Н. о.	9.9 ± 0.7	Н. о.	Н. о.

*Золотоносные кварцевые жилы.

**Безрудные кварцевые жилы.

***Не обнаружено.

****Приведено несколько составов включений для каждой пробы из-за значительного различия мольных долей включений.

Таблица 2. Расчетные значения мольной доли компонентов X_a (мол. %) флюидных включений в кварце 141425-135.6 рудопоявления Красное по данным газовой хроматографии (ГХ) и рамановского рассеяния (РР)

Компонент	X_a	
	ГХ	РР
CO_2	98.15	98.30
N_2	1.7	1.7
CH_4	0.045	0

ба и 1а, которые в целом соответствуют друг другу, за исключением наличия во включениях пробы 1а порядка 10 мол. % H_2S . При этом флюидные включения пробы ба в составе имеют только CO_2 и N_2 . В пробах 2б, 4а-б наблюдаются вариации состава, в том числе различие между мольными долями флюидных включений. Проба 2б характеризуется повышенным содержанием H_2 и следовым количеством CH_4 и H_2S , при этом содержание CO_2 в некоторых включениях по сравнению с таковым в других пробах наименьшее. Проба 4а содержит сравнительно большее количество H_2S . Проба 4б в некоторых включениях имеет большое количество CO_2 .

Кварц Николаевского месторождения. Количественное определение мольной доли в пробах Н-5 и Н-7 не показало значимых вариаций мольных долей по компонентам CO_2 (от 29 до 34 мол. %) и CH_4 (от 40 до 55 мол. %). Разница наблюдается по со-

держанию во флюидных включениях N_2 (4–9 мол. % – в пробе Н-5 и до 30 мол. % – в пробе Н-7).

Расчет плотности флюида и погрешности определения по параметрам линий CO_2

Согласно независимым термобарометрическим измерениям [Beeskow et al., 2005], для гомогенных флюидных включений с содержанием CO_2 не менее 95 мол. % расстояние между линиями ν_1 и $2\nu_2$ (Δ) (см. рис. 2а) в спектре РР молекулы CO_2 пропорционально плотности флюида (ρ); в диапазоне плотностей 0.10–1.24 г/см^3 установлена следующая эмпирическая связь ρ (г/см^3) и Δ (см^{-1}):

$$\rho = -0.03238697 \cdot \Delta^3 + 10.08428 \cdot \Delta^2 - 1046.189 \cdot \Delta + 36163.67. \quad (3)$$

Погрешность плотности CO_2 ($\Delta\rho$) определялась как погрешность косвенных измерений, включающая погрешность определения положения рамановских линий в спектре CO_2 ($\Delta\Delta$):

$$\Delta\rho = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial \Delta} \Delta\Delta\right)^2}; \quad (4)$$

$$\Delta\Delta = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial \nu_{1285}} \Delta\nu_{1285}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial \nu_{1388}} \Delta\nu_{1388}\right)^2}, \quad (5)$$

где $\Delta\nu_{1285}$, $\Delta\nu_{1388}$ – абсолютные погрешности определения положения линий 1285 и 1388 см^{-1} в спек-

тре CO_2 , которые оценивались по соотношению

$$\Delta_v = \frac{t_{(p,n)} \cdot S}{\sqrt{n}}$$

Кварц рудопоявления Красное. С помощью выражения (3) выполнены оценки плотности флюида (см. табл. 1): для кварца золотоносных жил $\rho = 1.23\text{--}1.29$, для безрудного кварца – $1.25\text{--}1.30$ г/см³ (с учетом погрешности плотности близки к верхнему значению интервала в пределах которого работает формула (3)).

Кварц Светлинского месторождения. Из числа изученных образцов плотность CO_2 удалось оценить только для флюидных включений кварца ба: она составила 1.23 г/см³ (см. табл. 1). Причина заключается в ограничениях применения формулы (3), где $(X(\text{CO}_2))$ должна быть не менее 95 мол. % [Nuraj et al., 2015]). В связи с этим не удалось оценить и плотность флюида для Николаевского месторождения.

ОБСУЖДЕНИЕ

Кварц Светлинского месторождения. Наличие во флюидных включениях молекул H_2 , H_2S , N_2 свидетельствует о восстановленных флюидах [Летников и др., 2000]. Водород и азот во флюиде как могут иметь глубинный источник (например, подъем по зоне надвига из нижней коры или верхней мантии), так и появляться в результате высокобарического метаморфизма пород нижней коры в Кочкарском блоке. Для уточнения источников газов необходимы изотопные исследования. Ранними исследованиями жильного кварца Светлинского месторождения установлено, что отложение золота происходило при температуре $240\text{--}405^\circ\text{C}$ и давлении $1.3\text{--}3.3$ кбар из флюида, представляющего собой смесь $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{NaCl}$ с соленостью от 4.9 до 15.1 мас. % [Bortnikov et al., 1999], что хорошо согласуется с нашими данными по кварцу из мраморов. Сероводород, вероятно, образовался за счет осадочной серы. Наличие CO_2 хорошо объясняется метаморфизмом карбонатных пород. Сопоставление данных РР для флюидных включений в пробах 1а, 2б, 4а, 4б, 6а, отобранных из разных зон роста одного кристалла кварца, свидетельствует о наличии значимых вариаций газового состава флюидных включений, т. е. эволюции (флюидной среды), в которой рос кристалл, и Р-Т-условий кристаллообразования.

Кварц Николаевского месторождения. Во флюидных включениях в кварце определены CO_2 и CH_4 . Различие двух изученных образцов фиксируется только по содержанию N_2 : в Н-5 – 29.3, Н-7 – 34.4 мол. %. Ранее установлено, что рудоносные прожилки образовались при участии Mg-K-NaCl растворов с концентрацией солей 6–9 мас. % NaCl-

экв. Флюидные включения в кварце и кальците гомогенизировались при температуре от 260 до 200°C [Знаменский и др., 2017]. Представляется, что источником CO_2 во включениях являются вмещающие породы месторождения (известняки) [Знаменский и др., 2017]. Присутствие CH_4 может быть связано с восстановлением CO_2 [Mernagh et al., 2013]. Присутствие азота во флюидах золоторудных месторождений может быть связано с разрушением аммонийсодержащих силикатов вмещающих пород, в которых азот в форме NH_4^+ изоморфно замещает К [Гибшер и др., 2011]. Также высокий уровень N_2 , наблюдаемый в этих включениях, может быть связан с процессами метаморфизма вмещающих пород.

Кварц рудопоявления Красное. Основными летучими компонентами флюидов являются CO_2 и N_2 , которые, по-видимому, высвобождались при взаимодействии флюид–порода за счет разрушения вмещающих черных сланцев [Bottrell et al., 1990; Xu et al., 2011]. Ранее [Анкушева и др., 2017] флюидные включения в золотоносной кварц-галенитовой жиле (обр. 141425-135.6) были проанализированы термобарогеохимическими методами; установлено, что они сформировались при температуре $140\text{--}300^\circ\text{C}$ из Na-K-карбонатно-гидрокарбонатных растворов; давление флюида, оцененное по трехфазным включениям с жидкой CO_2 , составило $1.2\text{--}1.6$ кбар. Рассчитанная плотность минералообразующего флюида равна $1.23\text{--}1.30$ г/см³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования на примере кварца разнотипных золоторудных месторождений состава флюидных включений с использованием рамановского спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution свидетельствуют о том, что предложенная методика может использоваться для изучения газового состава флюидных включений размером от 5 мкм, расположенных на глубине до 100 мкм от поверхности прозрачных минералов. При этом сокращение разброса значений мольных долей в пределах одной пробы и, как следствие, снижение погрешности оценки содержания газов могут быть достигнуты только при повышении статистики числа изученных флюидных включений. Полученные данные по составу флюидных включений в кварце золоторудных месторождений различных генетических типов расширяют представления об особенностях его образования.

Рамановское исследование выполнено в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» при поддержке РФФИ (проект № 16-17-10283).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анкушева Н.Н., Паленова Е.Е., Шанина С.Н.* Условия образования кварцевых жил золоторудных месторождений Копыловское, Кавказ, Красное (Бодайбинский район, В. Сибирь) по данным изучения флюидных включений // *Металлогения древних и современных океанов*. 2017. № 23. С. 183–186.
- Гибшер Н.А., Томиленко А.А., Сазонов А.М., Рябуха М.А., Тимкина А.Л.* Золоторудное месторождение Герфед: характеристика флюидов и РТ-условия образования кварцевых жил (Енисейский край, Россия) // *Геология и геофизика*. 2011. Т. 52 (11). С. 1851–1867.
- Дёрффель К.* Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 267 с.
- Ермаков Н.П.* Геохимические системы включений в минералах. М.: Недра, 1972. 376 с.
- Знаменский С.Е., Анкушева Н.Н., Знаменская Н.М.* Источники рудообразующих флюидов Николаевского золотопорфирового месторождения (Южный Урал) // *Геологический сборник*. 2017. № 14. С. 78–84.
- Кисин А.Ю., Притчин М.Е.* Разрывная тектоника на Светлинском месторождении золота (Южный Урал) и ее рудоконтролирующая роль // *Вестник Пермского университета*. 2015. Вып. 3 (28). С. 34–42.
- Летников Ф.А.* Флюидный режим эндогенных процессов // *Проблемы глобальной геодинамики*. М.: ГЕОС, 2000. С. 204–224.
- Паленова Е.Е., Блинов И.А., Заботина М.В.* Минералы серебра в кварцевых жилах рудопроявления золота Красное (Бодайбинский район) // *Минералогия*. 2015. № 2. С. 9–17.
- Реддер Э.* Флюидные включения в минералах. Т. 1. М.: Мир, 1978. 360 с.
- Beeskov B., Rankin A.H., Murphy P.J., Treloar P.J.* Mixed CH₄-CO₂ fluid inclusions in quartz from the South Wales Coalfield as suitable natural calibration standards for microthermometry and Raman spectroscopy // *Chem. Geol.* 2005. V. 223. P. 3–15.
- Bortnikov N.S., Stolyarov M.I., Murzin V.V. et al.* The Svetlinsk gold-telluride deposit, Urals, Russia: Mineral paragenesis, fluid inclusion and stable isotope studies // *Mineral deposits: Processes to Processing* / ed. by C.A. Stanley et al. Rotterdam: Balkema, 1999. P. 21–24.
- Bottrell S.H., Miller M.F.* The geochemical behaviour of nitrogen compounds during the formation of black shale hosted quartz-vein gold deposits, north Wales // *Applied Geochemistry*. 1990. V. 5. P. 289–296.
- Burke E.A.J.* Raman microspectrometry of fluid inclusions // *Lithos*. 2001. V. 55. P. 139–158.
- Frezzotti M.L., Tecce F., Casagl A.* Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // *J. Geoch. Explor.* 2012. V. 112. P. 1–20.
- Hurai V., Huraiova' M., Slobodni'k M., Thomas R.* Geofluids. Developments in Microthermometry, Spectroscopy, Thermodynamics and Stable Isotopes. Amsterdam: Elsevier, 2015. 489 p.
- Mernagh T.P., Bastrakov, E.N.* An evaluation of hydrogen sulfide in anorogenic gold fluids and the uncertainties associated with vapor-rich inclusions // *Geofluids*. 2013. V. 13. P. 494–505.
- Prieto A.C., Guedes A., Dória A., Noronha F., Jiménez J.* Quantitative determination of gaseous phase compositions in fluid inclusions by Raman microspectrometry // *Spectroscopy Lett.* 2012. V. 45, no 2. P. 156–160.